

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

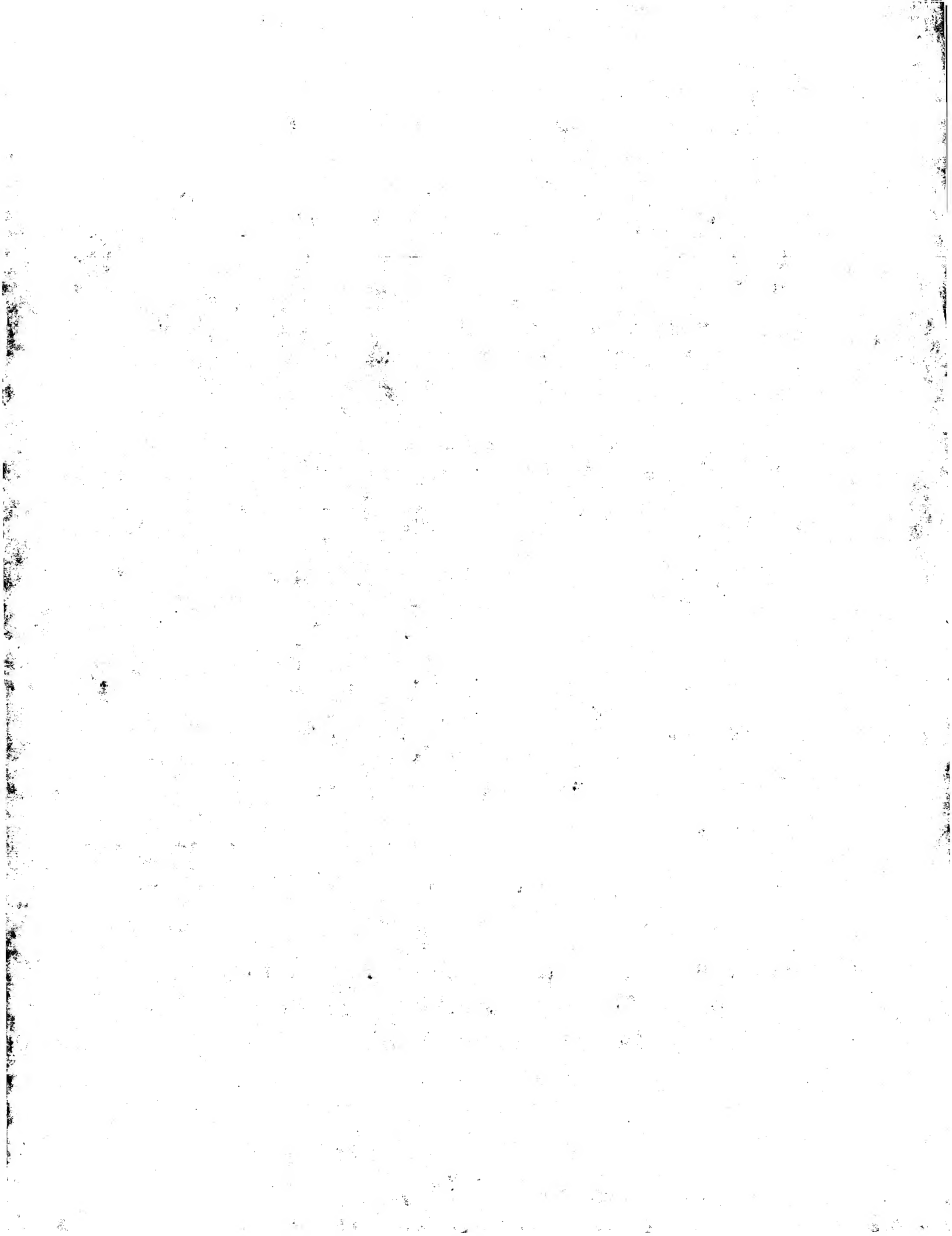
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-352869

(43)Date of publication of application : 06.12.2002

(51)Int.Cl.

H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2001-160962

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
AISIN SEIKI CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.2001

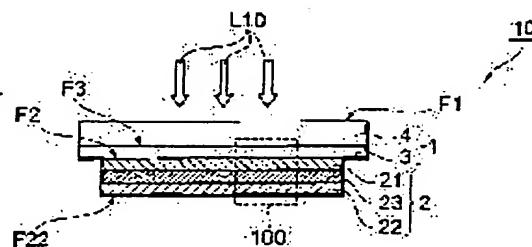
(72)Inventor : HIGUCHI KAZUO
TSUKIGASE AZUSA
INABA TADASHI
AZUMA HIROZUMI
MOTOHIRO TOMOMI
TOYODA TATSUO
NAKAJIMA JUNJI
SANO TOSHIYUKI

(54) OPTICAL ELECTRODE AND DYE SENSITIZING TYPE SOLAR BATTERY HAVING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical electrode having a superior incident light absorbing efficiency and a dye sensitizing type solar battery having a superior energy conversion efficiency.

SOLUTION: The optical electrode 10 has a semiconductor electrode 2 with a light receiving surface F2, and a transparent electrode 1 arranged on the light receiving surface F2 so that the transparent electrode is adjacent to the semiconductor electrode. The semiconductor electrode 2 comprises a plurality of layers, each of which comprises a porous film composed of oxide semiconductor particle. The dye absorption density per a unit volume of the porous film for sensitizing dye in each layer decreases from the most inner layer 21 arranged in the closest position to the transparent electrode to the most outer layer 22 arranged in the farthest position to the transparent electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

色調の調整相定

(19) 日本特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-352869
(P2002-352869A)

(43) 公開日 平成14年12月6日 (2002.12.6)

(5) Int.Cl.	識別記号	F I
H01M 14/00		H01M 14/00
H01L 31/04		H01L 31/04

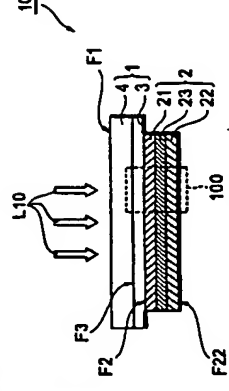
審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 18 頁)

(21) 出願番号	特開2001-160622 (P2001-160622)	(71) 出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所
(22) 出願日	平成13年5月24日 (2001.5.29)		愛知県豊田市長久平町大字長谷字横道41番地 の1
		(71) 出願人	000000011 アイシン精機株式会社
			愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地
		(72) 発明者	山口 和夫 愛知県豊田市長久平町大字長谷字横道41番地 の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

(54) 発明の名称 光電極及びこれを備えた色素増感型太陽電池

(57) 要約
【課題】 優れた光電変換効率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池の提供。

【解決手段】 光電極10は、受光面F2を有する半導体電極2と、受光面F2上に隣接して配置された透明電極1とを有する。そして、半導体電極2は複数の層から構成されており、複数の層の各層は酸化物質半導体粒子で構成される多孔質膜となり、各層における増感色素に、ついでに多孔質膜の単位体積当たりの色素吸着密度が、透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層21から透明電極に最も近い位置に配置される最外部の層22にかけて減少していることを特徴とする。



【図1】 図1は、本発明の色素増感型太陽電池の断面図を示す。図1は、透明電極10と、透明電極10上に形成された半導体電極2と、半導体電極2の下部に形成された基板100とを示す。半導体電極2は、複数の層から構成されており、各層は酸化物質半導体粒子で構成される多孔質膜であり、各層における増感色素の吸着密度は、透明電極10に近い層21から透明電極10から遠い層22にかけて減少している。

(2)

【特許請求の範囲】
【請求項1】 受光面を有する半導体電極と、当該受光面に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、
前記半導体電極が色素を含む複数の層から構成されてお

り、
前記複数の層の各層は酸化物質半導体粒子で構成される多孔質膜となり、
前記各層における前記多孔質膜の単位体積当たりの色素吸着密度が、前記透明電極に最も近い位置に配置される最内部の層から前記透明電極に対して最も遠い位置に配置される最外部の層にかけて減少していること、を特徴とする光電極。

【請求項2】 前記最内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ であり、かつ、
前記最外部の層における前記色素吸着密度と前記最外部の層における前記色素吸着密度との差が $1 \times 10^{-14} \sim 9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であること、を特徴とする請求項1に記載の光電極。

【請求項3】 前記各層における酸化物質半導体の比表面積の平均値が前記最内部の層から前記最外部の層にかけて減少していること、を特徴とする請求項1又は2に記載の光電極。

【請求項4】 前記最内部の層における前記酸化物質半導体の比表面積の平均値が $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ、
前記最外部の層における前記酸化物質半導体の比表面積の平均値との差が $3 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$ であること、を特徴とする請求項3に記載の光電極。

【請求項5】 受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の前記受光面に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対面を有しており、前記半導体電極と前記対面とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、
前記光電極が請求項1～4の何れかに記載の光電極であることを特徴とする色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】
(0001)
【発明の属する技術分野】 本発明は、光電極及びこれを

備えた色素増感型太陽電池に関する。
(0002)
【従来の技術】 近年、地球温暖化やエネルギー問題に対する関心の高まりとともに太陽電池の様々な開発が進められている。その太陽電池の中でも、色素増感型太陽電池は使用する材料が安価であること、比較的シンプルでプロセスで製造できること等からその実用化が期待されている。

【0003】 従来の色素増感型太陽電池においては、半導体電極に含有される増感色素の吸着量が小さいことか、果、半導体電極内での光の閉じ込め効果が小さくなり、

ら、赤外～近赤外の波長領域の光は半導体電極に入射しても当該半導体電極内において十分に吸収されずに通るしてしまい、光電変換反応の進行に寄与してないかつた。

【0004】 そのため、色素増感型太陽電池の実用化に向けて、光電極における光電変換効率を向上させ、電極のエネルギー変換効率を向上させるための様々な検討が行われている。なお、色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 η (%) は、下記式 (1) で表される。また、下記式 (1) 中、 P_{01} は入射光強度 (mW/cm^2)、 V_{oc} は開放電圧 (V)、 I_{sc} は短絡電流密度 (mA/cm^2)、 $F.F.$ は曲率因子 (Fill Factor) を示す。
$$\eta = 100 \times (V_{oc} \times I_{sc} \times F.F.) / P_{01} \dots (1)$$

【0005】 上記の検討としては、例えば、特開平10-255863号公報には、平均粒径が例えば 80 nm 以下である小さな半導体粒子を構成材料とする半導体電極 (光吸収粒子層) の電解質溶液に接する側の面上に、平均粒径が例えば $200 \sim 500 \text{ nm}$ である大きな半導体粒子を構成材料とする層 (光反射粒子層) を設けて光電極を構成し、当該半導体電極に入射する入射光を散乱させることにより、その吸収効率を向上させることを意図した色素増感型太陽電池が提案されている。

【0006】 また、特開2000-106222号公報には、半導体電極内に粒径の大きな半導体粒子 (平均粒径: $10 \sim 300 \text{ nm}$) と、粒径の小さな半導体粒子 (平均粒径: 10 nm 以下) とを混在させて当該半導体電極に入射する入射光を散乱させることにより、その吸収効率を向上させることを意図した色素増感型太陽電池が提案されている。

【0007】
【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らは、上記の特開平10-255863号公報の光電極を備えた色素増感型太陽電池及び特開2000-106222号公報に記載の光電極を備えた色素増感型太陽電池のいずれであっても、光電極を構成する半導体電極において十分なエネルギー変換効率を得ることができず、未だ不十分であるということを見出した。

【0008】 すなわち、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池は、いずれにおいても大きな半導体粒子による光散乱の結果、大きな半導体粒子がない場合に比べて半導体電極内を通過する光路長は長くなり光の利用率は増加するが、あくまで散乱現象を利用しているため、一部はどうしても半導体電極を通過してしまうという問題があった。

【0009】 特に、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池のように、半導体電極に球形の大きな半導体粒子が混入されていると、半導体電極において吸収されずに透過してしまう入射光の割合が大きくなり、その結果、半導体電極内での光の閉じ込め効果が小さくなり、

(3)

入射光吸収効率が小さくなっていった。また、大きな半導体結晶粒子が多くなると、色素が吸着する半導体表面の比表面積が減少して光吸収率が減少してしまい、かえってエネルギー変換効率が低下してしまうという問題もあった。

[0010] 更に、上記の二つの公報に記載の色素増感型太陽電池はいずれにおいても半導体電極中に形成される細孔の大きさが小さく、増感色素を半導体電極中に吸着させる際に該電極内部にまで十分に吸着させることが困難であり、また時間がかかった。更に、半導体電極中に形成される細孔の大きさが小さくしたため、電池の発電中において反応物質の効率的な供給を行なうことが困難であり、反応物質の拡散速度に基づく抵抗成分（過電圧成分）が大きくなり、光電変換効率が低下してしまうという問題があった。

[0011] また、従来の色素増感型太陽電池は、光電極を構成する半導体電極において、発電中の流れ電流の発生を十分に防止できていなかった。大きな流れ電流の発生は式(1)中の電池の開放電圧 V_{oc} の大きな低下を招くので、流れ電流の発生を十分に抑制できなければ、高いエネルギー変換効率を有する電池を構成することができなくなる。

[0012] 本発明は、上記従来技術の有する課題に直面してなされたものであり、優れたエネルギー変換効率を有する光電極及び優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

[0013]

[課題を解決するための手段] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、光電極を構成する半導体電極を少なくとも二層の層からなる構成とし、各層における色素吸着密度、透明電極に最も近い位置に配置される層から透明電極に対して最も近い位置に配置される層にかけて減少させること、及び/又は、各層における酸化物半導体の比表面積を透明電極に最も近い位置に配置される層から透明電極に対して最も近い位置に配置される層にかけて減少させることにより、光電変換反応を効率よく進行させることが可能な電極構造を構築できることを見出し、本発明に到達した。

[0014] すなわち、本発明は、受光面を有する半導体電極と、当該受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極であって、半導体電極が色素を含む複数の層から構成されており、該複数の層の各層は酸化物半導体粒子で構成される多孔質膜からなり、各層における多孔質膜の単位体積当たりの色素吸着密度が、透明電極に最も近い位置に配置される層内部の層から透明電極に対して最も近い位置に配置される層外部の層にかけて減少すること、を特徴とする光電極を提供する。

[0015] 本発明の光電極は、半導体電極中の色素吸着密度が半導体電極の受光面から半導体電極の電解質に接することになる面（以下、裏面という）にかけた半導

体の厚み方向に沿って徐々に減少させた構造を有している。半導体電極内部でも透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応を行うことができる。そのため、半導体電極内部において、光電変換反応により生成した酸化物半導体中を透明電極に向けて移動する電子の損失を効率よく低減することができる。すなわち、電子の伝導抵抗成分を低減することができることも、酸化物半導体粒子の表面において電子が I_1 （実質的には I_2 ）と反応して生成する反応の発生（流れ電流の発生）の頻度を低減させることができる。これにより、優れた光電変換効率を得ることができる。

[0016] ここで、本発明において、「各層における色素吸着密度が、透明電極に最も近い位置に配置される層内部の層から透明電極に対して最も近い位置に配置される層外部の層にかけて減少している」状態とは、一端に位置する層内部の層の色素吸着密度が他端に位置する層外部の層の色素吸着密度よりも最終的に小さくなること、複数の層を全体としてみた場合に各層の色素吸着密度が層内部の層から層外部の層にかけて概略的に減少している状態を示す。

[0017] 例えば、層内部の層から層外部の層にかけて色素吸着密度が単調に減少している状態であってもよい。また、例えば、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層より、一部の層の色素吸着密度が同じ値をとる状態であってもよい。更に、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層より層同士の色素吸着密度を比較した場合、層外部の層の側に位置する層の色素吸着密度が層内部の層の側に位置する層の色素吸着密度よりも大きい場合であってもよい。ただし、半導体電極における光電変換反応をより効率よく進行させる観点から、層内部の層から層外部の層にかけて色素吸着密度が単調に減少している状態、又は、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層より層同士の色素吸着密度が同じ値をとる状態が好ましい。

[0018] また、本発明の光電極においては、層内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ であり、かつ、層内部の層における色素吸着密度と層外部の層における色素吸着密度との差が $1 \times 10^{-14} \sim 9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが好ましい。これにより、半導体電極内部における光電変換効率をより精密に向上させることができる。

[0019] ここで、層内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-13} \text{ mol/cm}^2$ 未満であること、電極内の増感色素量が減少するおそれがある。一方、層内部の層における色素吸着密度が $1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ を超えると、入射光は吸収されるもの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれがある。また、層内部の層における色素吸着密度と層外部の層における色素吸着密度との差が $1 \times 10^{-14} \text{ mol/cm}^2$ 未満であると、透

(4)

明電極に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電池特性が低下するおそれがある。一方、この差が $9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ を超えると、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。

[0020] そして、上記と同様の観点から、層内部の層における色素吸着密度は $2 \times 10^{-13} \sim 5 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが好ましく、 $4 \times 10^{-13} \sim 2 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが更に好ましい。また、層内部の層における色素吸着密度と層外部の層における色素吸着密度との差は $5 \times 10^{-14} \sim 4 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが更に好ましく、 $1 \times 10^{-13} \sim 9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが更に好ましい。

[0021] 更に、本発明の光電極においては、各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層から層外部の層にかけて減少していることが好ましい。各層における酸化物半導体の比表面積の平均値を上記の条件を満たすように調節することは、各層における色素吸着密度を層内部の層から層外部の層にかけて減少させるための手法の一つであり、この場合には、半導体電極内の透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応を行うとともに、半導体電極内の透明電極から遠い領域において流れ電流の発生をより精密に低減させることができる。

[0022] ここで、本発明において、「各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層から層外部の層にかけて減少している」状態とは、前述の各層における色素吸着密度の場合と同様に、一端に位置する層外部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値が他端に位置する層内部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値よりも最終的に小さくなること、複数の層を全体としてみた場合に各層の酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層から層外部の層にかけて概略的に減少している状態を示す。

[0023] この場合にも、例えば、層内部の層から層外部の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値が単調に減少している状態であってもよい。また、例えば、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層より層同士の酸化物半導体の比表面積の平均値を比較した場合、層外部の層の側に位置する層の酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層の側に位置する層の酸化物半導体の比表面積の平均値よりも大きい場合であってもよい。ただし、半導体電極における光電変換反応をより効率よく進行させる観点から、層内部の層から層外部の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値が単調に減少している状態、又は、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層より層同士の酸化物半導体の比表面積の平均値を比較した場合、層外部の層の側に位置する層の酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層の側に位置する層の酸化物半導体の比表面積の平均値よりも大きい場合であってもよい。また、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層より層同士の酸化物半導体の比表面積の平均値を上記の条件を満たすように調節することは、各層における色素吸着密度を層内部の層から層外部の層にかけて減少させるための手法の一つであり、この場合には、半導体電極内の透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応を行うとともに、半導体電極内の透明電極から遠い領域において流れ電流の発生をより精密に低減させることができる。

(4)

明電極に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電池特性が低下するおそれがある。一方、この差が $9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ を超えると、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。

[0020] そして、上記と同様の観点から、層内部の層における色素吸着密度は $2 \times 10^{-13} \sim 5 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが好ましく、 $4 \times 10^{-13} \sim 2 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが更に好ましい。また、層内部の層における色素吸着密度と層外部の層における色素吸着密度との差は $5 \times 10^{-14} \sim 4 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが好ましく、 $1 \times 10^{-13} \sim 1 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが更に好ましく、 $1 \times 10^{-13} \sim 9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ であることが更に好ましい。

[0021] 更に、本発明の光電極においては、各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層から層外部の層にかけて減少していることが好ましい。各層における酸化物半導体の比表面積の平均値を上記の条件を満たすように調節することは、各層における色素吸着密度を層内部の層から層外部の層にかけて減少させるための手法の一つであり、この場合には、半導体電極内の透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応を行うとともに、半導体電極内の透明電極から遠い領域において流れ電流の発生をより精密に低減させることができる。

[0022] ここで、本発明において、「各層における酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層から層外部の層にかけて減少している」状態とは、前述の各層における色素吸着密度の場合と同様に、一端に位置する層外部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値が他端に位置する層内部の層の酸化物半導体の比表面積の平均値よりも最終的に小さくなること、複数の層を全体としてみた場合に各層の酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層から層外部の層にかけて概略的に減少している状態を示す。

[0023] この場合にも、例えば、層内部の層から層外部の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値が単調に減少している状態であってもよい。また、例えば、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層より層同士の酸化物半導体の比表面積の平均値を比較した場合、層外部の層の側に位置する層の酸化物半導体の比表面積の平均値が層内部の層の側に位置する層の酸化物半導体の比表面積の平均値よりも大きい場合であってもよい。ただし、半導体電極における光電変換反応をより効率よく進行させる観点から、層内部の層から層外部の層にかけて酸化物半導体の比表面積の平均値が単調に減少している状態、又は、層内部の層と層外部の層との間に配置される層のうち、一部の層より層同士の酸化物半導体の比表面積の平均値を上記の条件を満たすように調節することは、各層における色素吸着密度を層内部の層から層外部の層にかけて減少させるための手法の一つであり、この場合には、半導体電極内の透明電極に近い領域において優先的に光電変換反応を行うとともに、半導体電極内の透明電極から遠い領域において流れ電流の発生をより精密に低減させることができる。

6

の間に配置される層のうち、一部の層より層同士の酸化物半導体の比表面積の平均値が同じ値をとる状態が好ましい。

[0024] また、この場合、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値が $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、かつ、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値と層外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値との差が $3 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。これにより、半導体電極内部における光電変換効率をより精密に向上させることができる。

[0025] ここで、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値が $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、電極内の増感色素量が減少するおそれがある。一方、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると入射光は吸収されるもの有効に電子注入される増感色素量が減少するおそれがある。また、層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値と層外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値との差が $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、透明電極に近い半導体電極の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電池特性が低下するおそれがある。一方、この差が $480 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。

[0026] そして、上記と同様の観点から、層外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値は $10 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく $20 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。また、層外部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値と層内部の層における酸化物半導体の比表面積の平均値との差は $5 \sim 240 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく $10 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。

[0027] なお、本発明の光電極において、半導体電極を構成する各層の色素吸着密度を前述の条件を満たすように調節する方法としては、各層における酸化物半導体の比表面積の平均値をそれぞれ上記の条件を満たすように調節すること、各層の空隙率を調節して空隙率を透明電極に最も近い層内部の層から最も遠い層外部の層にかけて大きくしていく方法と、各層ごとの細孔径分布の最大値又は細孔径分布の平均値を色素吸着密度の条件を満たすように調節する方法とがある。

[0028] また、本発明は、受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、半導体電極と対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池であって、光電極が前述した本発明の光電極であることとを特徴とする色素増感型太陽電池を提供する。このように、前述した本発明の光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成することができる。

[0029]

(5)

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の光電極及び色素増感型太陽電池の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0030】図1は、本発明の光電極の好適な一実施形態を示す模式断面図である。また、図2は、図1に示した領域100の部分の拡大断面図である。更に、図3は、図1に示した光電極を覆った色素増感型太陽電池を示す模式断面図である。

【0031】図1に示す光電極10は、主として、受光面F2を有する半導体基板2と、当該半導体基板2の受光面F2上に隣接して配置された透明電極1とから構成されている。また、図3に示す色素増感型太陽電池20は、主として、図1に示した光電極10と、対極CEと、スベラーSにより光電極10と対極CEとの間に形成される間隙に充填された電解質Eとから構成されている。そして、半導体基板2は、受光面F2と反対側の表面F22において電解質Eと接している。

【0032】この色素増感型太陽電池20は、透明電極1を透過して半導体基板2に照射される光L10によって半導体基板2内において電子を発生させる。そして、半導体基板2内において発生した電子は、透明電極1に集められて外部に取り出される。

【0033】透明電極1の構成は特に限定されるものではなく、通常の色素増感型太陽電池に搭載される透明電極を使用できる。例えば、図1及び図3の透明電極1は、ガラス基板等の透明基板4の半導体基板2の間に光を透過させるためのいわゆる透明電極3をコーティングして構成を有する。この透明電極3としては、液晶パネル等に用いられる透明電極を用いてもよい。例えば、フッ素ドープSnO₂コートガラス、ITOコートガラス、ZnO:Alコートガラス等が挙げられる。また、メッシュ状、ストライプ状など光が透過できる構造にした金属電極をガラス基板等の基板4上に設けたものでもよい。

【0034】透明基板4としては、液晶パネル等に用いられる透明基板を用いてもよい。具体的には透明なガラス基板、ガラス基板表面を適当に荒らした光の反射を防止したもの、すりガラス状の半透明のガラス基板など光を透過するものが透明基板材料として挙げられる。なお、光を透過するものであれば材質はガラスでなくともよく、透明プラスチック、透明プラスチック膜、無機物透明結晶体などもよい。

【0035】図1及び図2に示すように、半導体基板2は、酸化物半導体粒子で構成される多孔質膜からなる3つの口から構成されている。すなわち、半導体基板2は、透明電極1に最も近い位置に配置される最内部の口21と、透明電極1に対して最も遠い位置に配置される口22と、最内部の口21と最外部の口22とを

8

の間に配置される内部口23とから構成されている。【0036】そして、3つの口のそれぞれにおける色素吸着密度を比較すると、各口ごとの色素吸着密度は最内部の口21から最外部の口22にかけて減少している。この光電極10においては、上記の構造を有する半導体基板2を備えることにより、当該半導体基板2内における光電極効率の向上が図られている。

【0037】ここで、3つの口のそれぞれの構造が上記の色素吸着密度の条件に従って形成されている場合、最内部の口21における色素吸着密度は好ましくは $1 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$ とされており、最内部の口21における色素吸着密度と最外部の口22における色素吸着密度との差は好ましくは $1 \times 10^{-14} \sim 9.9 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ となるように調節されている。

【0038】各口ごとの色素吸着密度を上記の条件を満たすように調節する方法の一つとしては、各口における酸化物半導体粒子の比表面積の平均値を前記のように調節する方法がある。

【0039】ここで、3つの口のそれぞれの色素吸着密度が各口の酸化物半導体粒子の比表面積の平均値に従って形成されている場合、最内部の口21における酸化物半導体粒子の比表面積の平均値は好ましくは $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ となるように調節されており、最内部の口21における酸化物半導体粒子の比表面積の平均値と最外部の口22における酸化物半導体粒子の比表面積の平均値との差は好ましくは $3 \sim 480 \text{ m}^2/\text{g}$ となるように調節されている。

【0040】そして、各口における酸化物半導体粒子の比表面積の平均値を調節する方法としては、各口を構成する酸化物半導体粒子の平均粒径を調節する方法がある。ここで、各口を構成する酸化物半導体粒子の平均粒径を調節する場合、各口ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径を最内部の口21から最外部の口22にかけて増加させることにより調節するようにする。

【0041】そして、この場合には、最外部の口22における酸化物半導体粒子P3の平均粒径は $50 \sim 500 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $70 \sim 400 \text{ nm}$ であることがより好ましい。また、最外部の口22における酸化物半導体粒子P3の平均粒径と最内部の口21における酸化物半導体粒子P1の平均粒径との差は $20 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $25 \sim 250 \text{ nm}$ であることがより好ましい。

【0042】最外部の口22における酸化物半導体粒子の平均粒径が 50 nm 未満であるとき、入射光は吸収されるものの有効に口21に注入される色素吸着密度が減少するおそれがある。一方、最外部の口22における酸化物半導体粒子の平均粒径が 500 nm を超えると、最内部の口21における色素吸着密度が減少するおそれがある。また、最外部の口22と、最内部の口21と最外部の口22とを

9

酸化物半導体粒子の平均粒径との差が 10 nm 未満であるとき、透明電極に近い半導体基板の領域において電子注入する増感色素量が減少するため電池特性が低下するとおそれがある。一方、この差が 400 nm を超えると、電極中の全増感色素量が減少するおそれがある。【0043】そして、図2は、半導体基板2の各口を構成する酸化物半導体粒子(P1及びP3)の粒径を調節することにより、各口の色素吸着密度を上記の条件を満たすように調節した場合の一例を示している。

【0044】以下、この場合について説明する。図2に示す半導体基板2の最内部の口21は、主として、平均粒径の小さな酸化物半導体粒子P1とこの酸化物半導体粒子P1の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。また、内部口23及び最外部の口22は、主として、酸化物半導体粒子P1と、この酸化物半導体粒子P1よりも平均粒径の大きな酸化物半導体粒子P3と、これら酸化物半導体粒子P1及び酸化物半導体粒子P3の表面に吸着された増感色素P2とから構成されている。

【0045】ここで、酸化物半導体粒子P1の平均粒径は好ましくは $5 \sim 100 \text{ nm}$ となるように調節されている。また、酸化物半導体粒子P3の平均粒径は好ましくは 100 nm よりも大きくするように調節されている。そして、最外部の口22における酸化物半導体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との合計に対する酸化物半導体粒子P3の割合は、内部口23における酸化物半導体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との合計に対する酸化物半導体粒子P3の割合割合よりも大きくするように調節されている。

【0046】その結果、各口ごとの酸化物半導体粒子の平均粒径は最内部の口21から最外部の口22にかけて増加することになる。そして、更にその結果、各口ごとの色素吸着密度は最内部の口21から最外部の口22にかけて減少することになる。なお、この光電極10の場合には、最内部の口21には、酸化物半導体粒子P3は実質的に含有されていない。

【0047】上記酸化物半導体粒子P1及び酸化物半導体粒子P3は特に限定されるものではなく、公知の酸化物半導体等を使用することができる。酸化物半導体としては、例えば、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 WO_3 、 ZrO_2 、 La_2O_3 、 Ta_2O_5 、 SrTiO_3 、 BaTiO_3 等を用いることができる。

【0048】また、半導体基板2の第一の半導体口5及び第二の半導体口6に含有させる増感色素P2は特に限定されるものではなく、可視光領域および/または赤外光領域に吸収を持つ色素であればよい。この増感色素P2としては、金属錯体や有機色素等を用いることができる。

【0049】また、透明電極1は、例えば、シリカペース等を用いて形成することができる。【0050】次に、透明電極1の透明電極3上に半導体電極2の各層を形成する方法としては、例えば、以下

10

び亜鉛の層（例えばスズ-ジスジアセネート-ビス(2,2'-ビピリジル)-4,4'-ジカルボキシル-1-トリフルオロメチル(11)）等が挙げられる。有機色素としては、メタルフリーフラシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。

【0049】また、半導体電極2の厚みは、 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $6 \sim 18 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。半導体電極の厚みが $3 \mu\text{m}$ 未満となると、色素吸着量が少なくなり光を有効に吸収できなくなる傾向が大きくなる。一方、半導体電極の厚みが $50 \mu\text{m}$ を超えると、電気抵抗が大きくなり半導体に注入されたキャリアの損失が多くなるとともに、イオン拡散抵抗が増大して、光の透過率が低下する。半導体への電子注入を阻害した後の色素に対するI_{sc}からの電子注入によってI_{sc}の対向への増大が阻害され、電池の出力特性が低下する傾向が大きくなる。【0050】また、対極CEは、特に限定されるものでなく、例えば、シリコン太陽電池、液晶パネル等に通

【0051】更に、電解質Eの組成も光電極3と半導体電極2の間に注入された色素を透過するための酸化還元電位を含んではばばば限定されないが、I⁻/I₂等の酸化還元電位を含むヨウ素系レドックス溶液が好ましく用いられる。具体的には、I⁻/I₂系の電解質はヨウ素のアンモニウム塩あるいはヨウ化リチウムとヨウ素を混合したものなどを用いることができる。その他、Br⁻/Br₂系、キノン/ハイドロキノン系などのレドックス電解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレ

ンカーボネートなどの電気化学的に不活性な溶媒（およびこれらの混合溶媒）に溶かしたのもも使用できる。【0052】また、スベラーSの構成材料は特に限定されるものではなく、例えば、シリカペース等を用いることができる。【0053】次に、図1に示した光電極10及び図3に示した色素増感型太陽電池20の製造方法の一例について説明する。

【0054】まず、透明電極1を製造する場合は、ガラス基板等の基板4上に先に述べたフッ素ドープSnO₂等の透明電極3をスプレーコートする等の公知の方法を用いて形成することができる。

【0055】次に、透明電極1の透明電極3上に半導体電極2の各層を形成する方法としては、例えば、以下

(7)

11

の方法がある。すなわち、まず、酸化チタン等の半導体粒子 P 1 を分散させた膜内部の層 2 1 を形成するための分散液を調製する。この分散液の溶媒は水、有機溶媒、または両者の混合液など酸化物半導体粒子 P 1 を分散できるものなと特に限定されない。また、分散液中には必要に応じて界面活性剤、粘度調整剤を加えてもよい。次に、分散液を透明電極 1 の透明電阻 3 上に塗布し、吹付で乾燥する。このときの塗布方法としてはバーコー法、印刷法などを用いることができればよい。

【0056】そして、乾燥した後、空气中、不活性ガス、或いは真空中で加熱、焼成して半導体電極の最内層の層21（多孔質半導体膜）を形成する。このときの焼成温度は常圧では300〜800℃が好ましい。焼成温度が300℃未満であると酸化物半導体粒子P1間の固着、基板への付着が弱くなり十分な強度がなくなるおそれがある。焼成温度が800℃を超えると酸化物半導体粒子P1間の固着が過み、半導体電極2（多孔質半導体膜）の表面積が小さくなるおそれがある。

【0057】また、半導体粉末を透明電極1の透明導電膜3上加圧着することで焼成温度を低下させたり、焼成工程を省略することもできる。

【0058】次に、最内部の層21上に内部層23を形成する場合には、例えば、上記の最内部の層21を形成するための分散液に、所定量の酸化半導体粒子P3を更に添加させた組成を有する分散液を調製する以外は、上述した最内部の層21を形成する方法と同様にして内部層23を形成することである。更に、例15、上記の最外部の層22を形成する場合にも、例えば、上記の最内部の層21を形成するための分散液に、所定量の酸化半導体粒子P3を更に添加させた組成を有する分散液を調製する以外は、上述した最内部の層21を形成する方法と同様にして内部層23上に最外部の層22を形成することである。

【0058】次に、半導体電極2中に窒素法等の公知の方法により増色色素P2を含有させる。増色色素P2は半導体電極2に物理的（化学吸着、物理吸着または堆積など）させることにより含有させる。この付着方法は、例えば色素を含む溶液中に半導体電極2を浸漬するなどの方法を用いることができる。この際、溶液を加熱し循環させるなどにより増色色素の吸着、堆積を促進することができ、色素の他に必要に応じて、銅等の金属やアルミナ等の金属化合物や半導体電極2中に含有させてもよい。各層を形成し増色色素を吸着させる図を色素溶液の温度や溶液を変え等して繰り返すことで電極の各層の色素吸着密度を調節することもでき

0060] なお、半導体電極2内に含まれる光電変換
材を阻害する不純物を除去する表面酸化処理を、各層
それぞれ形成時毎、或いは、各層全てを形成した時な
に公知の方法により適宜施してもよい。

11-15

12

【0061】また、透明電極1の透明導電膜3上に半導体層2を形成する他の方法としては、以下の方法がある。すなわち、透明電極1の透明導電膜3上にTiO₂等の半導体層を膜状に蒸着させる方法を用いてもよい。透明導電膜3上に半導体層を膜状に蒸着させる方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、スパッタ蒸着、クラスティオンビーム蒸着等の物理蒸着法を用いてもよく、酸蒸等の反応性ガス中で金属等を熱蒸させ、反応生成物を透明導電膜3上に堆積させる反応蒸着法を用いてもよい。更に、反応電極3の液れを制御する等してCVD等の化学蒸着法を用いることも可能である。

【0062】このようにして光電極10を作製した後、公知の方法により対極CEを作製し、これと光電極10と、スペーサーSを図1に示すように組み上げて、内部に電解質Eを充填し、色素増感型太陽電池20を完成させる。

【063】以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【0064】例えば、上記の充填形態においては、各層2ととの色素吸着密度を最内部層21から最外部層22の粒子の平均粒径を最内部層21から最外部層22の粒径が増加することにより調節する方法を採用した場合について説明したが、本発明において、各層ごとの色素吸着密度を最内部層21から最外部層22にかけて減少させる具体的な方法は特に限定されない。

00651 例)は、半導体電極の接数の層の各に平均電極の真より、1個の酸化半導体粒子を含むことにより閉鎖してもよく、半導体電極の接数の層の各にそれぞれ平均電極の真の少なくとも2個の酸化半導体粒子を含むることにより閉鎖してもよく、半導体電極の接数の層の少なくとも1つの面に平均電極の真の少なくとも2個の酸化半導体粒子を含むことにより閉鎖してもよい。

0.066) 具体的には、例えば、図4に示ように、導体電極2の導体内部の層2-1にも酸化物半導体粒子P1が含まれており、各層における酸化物半導体粒子P1と酸化物半導体粒子P3との合量に対する酸化物半導体P-P3の配合割合が、導体内部の層2-1から導体内部の層2-2にかけて増加している構成である。

0.67] また、例えば、図5に示すように、半導体22の最外層の層22を構成する半導体材料が1種類の化合物半導体粒子P3のみであり、最内層の層21を構成する半導体材料が1種類の酸化化合物半導体粒子P1であり、内部層23を構成する半導体材料が2種類の化合物半導体粒子P1及びP3であってもよい。

068]更に、例えば、図6に示すように、半導体2の最内部の層21を構成する半導体材料が1種類

13
の酸化物半導体粒子P1のみであり、内部層23を構成する半導体材料が1種類の酸化物半導体粒子P3のみであり、最外部の層22を構成する半導体材料が酸化物半導体粒子P3よりも大きな平均粒径を有する1種類の酸化物半導体粒子P4のみである構成でもよい。

【0069】また、例えば、図7に示すように、半導体基板2とそれと隣接する半導体材料が1種類の酸化物半導体材料P1であり、各層をそれぞれ構成する酸化物半導体材料P1に吸着させる増感色素の吸着量を、最内部の層2-1から最外部の層2-2にかけて減少させるように調整した構成でもよい。

【0070】更に、例えば、図8に示すように、半導体材料2の最内部の層2-1及び内部層2-3を構成する半導体材料が2種類の酸化物半導体粒子P-1とP-3であり、内部の層2-1及び内部層2-3とにおいて、酸化物半導体粒子P-1とP-3の含量に対する酸化物半導体粒子P-3の配合割合が最内部の層2-1から内部層2-3にかけて増しており、最外部の層2-2を構成する半導体材料が酸化物半導体粒子P-3より大きな平均粒径を有する1種類の酸化物半導体粒子P-4のみである構成でもよい。

構造を有する半導体電圧電極については、3層色素増感型太陽電池については説明したが、本発明の電極及び色素増感型太陽電池はこれに限定されるものではない。例えば、本発明の光電極は、図9に示す光電極2を備える構成を有しているものもよい。例えば、図12に示す光電極14の半導体電極2は、最内部の層21と最外部の層22と、最内部の層21と最外部の層22との間に配着される内部層23及び24とから構成されている。そして、この場合、半導体電極2の4つの層のそれぞれにおける色素吸着密度が最内部の層21から最外部の層22にかけて減少するように調整されている。また、2層の構造を有する半導体電極（図示せず）を備える構成を有しているものもよい。

〔072〕また、上記の実施形態においては、半導体電極の各層ごとこの色素吸着密度を調節する方法として、これを構成する酸化物半導体材料の粒徑を調節する方法を用いる場合について説明したが、本発明において、半導体電極の各層ごと色素吸着密度調節する方法は特に限られるものではない。

073] 半導体電極の各層ごと色素吸着密度調節す
法の他の方法としては、各層ごとの細孔径分布の最
又は細孔径分布の平均値を調節する方法と、各層の
事を調節する方法とがある。

074] 先ず、各層ごとの細孔径分布の最大値又は平均値を調節する方法について説明する。

(8)

14
最大値のそれぞれにおける細孔徑分布の最大値又は細孔徑分布の平均値と比較すると、各層ごとの細孔徑分布の最大値又は細孔徑分布の平均値は最内部の層 2-1 から最外部の層 2-2 にかけて増加するように調節する。

(0076)そして、最外部の層22における細胞径分布の最大値がほぼしくは $10 \sim 1000\text{ nm}$ となるように調節し、最外部の層22における細胞径分布の最大値と最内側の層21における細胞径分布の最大値との差は、最も好ましくは $3 \sim 990\text{ nm}$ となるように調節する。或いは、最外部の層22における細胞径分布の平均値は好ましくは $10 \sim 500\text{ nm}$ となるように調節するように、最外部の層における細胞径分布の平均値と最内部の層21における細胞径分布の平均値との差がほぼしくは $\sim 490\text{ nm}$ となるように調節するようである。

00077) 最外層の層 22 における細孔徑分布の最大値が 10 nm 未満である、最外層の層 22 における単位体積当たりの比表面積が増加し入射光は吸収されるもの、有効に電子注入される増感色素量が減少するものがある。一方、最外層の層 21 における細孔徑分布の最大値が 1000 nm を超えると、最外層の層 21 における単位体積当たりの比表面積が減少し電極内部の増感色素量が減少するおそれがある。また、最外層の層 22 における細孔徑分布の最大値と層内部の層 21 における細孔徑分布の最大値との差が 3 nm 未満である、透明電極分布の最大値の範囲において電子注入する増感色素量が減少するおそれがある電池特性が低下するおそれがある。一、この差が 9.90 nm を超えると、電極層の全増感色素量が減少するおそれがある。

0.078] として、上記と同様の観点から、最外部の 22 における細孔径分布の最大値は 10~500 nm であることがより好ましく 12~300 nm であることがより好ましい。また、最外部の層 22 における細孔径分布の最大値と最内部の層 21 における細孔径分布の最大値との差は 3~500 nm であることがより好ましく 300 nm であることがより好ましい。

0.791。一方、前述の各層における細胞径分布の最良の場合と同様の観点が、最外部の層22における分布の平均値が10~500nmであり、かつ、最内層の層22における細胞径分布の平均値と最内層の層1における細胞径分布の平均値との差が3~490nmであることが好ましい。これにより、半導体電極内における光電変換効率をより精密に向上させることができる。そして、この場合には、最外層の層22における細胞径分布の平均値が12~300nmであることがより好ましく12~200nmであることが更に好ましい。また、最外層の層22における細胞径分布の平均値が最内層の層1における細胞径分布の平均値との差は300nmであることがより好ましく5~200nmであることが更に好ましい。

[0801]なお、半導体電極の各層の細胞径分布の値

15

大気吸い込みは細孔徑分布の平均値を求めるための細孔徑分布曲線は、次に述べる方法により求められることができる。すなわち、各名を構成する多孔質膜と同様の多孔質材料を液体窒素相阻（-196℃）に冷却して窒素ガスを導入し、定容法あるいは圧入法によりその吸着量を求め、次いで、吸着する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、この吸着等温線を用いる。細孔徑分布曲線は、この吸着等温線を用い、Cranston-Inklay法、Dollimore-Real法、BET法等の計算法により求められることができる。また、水銀注入法を用いて、汞圧の体積を該材料の細孔内に注入することにより細孔徑分布曲線を求めることもできる。

【0081】次に、各口の空腔率を問題とする方法について説明する。この方法は、半切体電極の各口作製する際に、各口を形成するための酸化物半切体粒子を含むスラリー又はペーストに酸化物半切体粒子以外の物質を所定量混入しておき、これを固結的に除去することにより前述の各口における色澤濃度習密度の条件を満たす粗孔（空腔）を形成する方法であり、各口の空腔率を透明電極に占める口に近い内面部分から口も近い口外部の口にかけて大きくしていく方法である。

【0082】このような細孔を形成する方法としては、より具体的に、例えば、半均体反応を伴う方法として、各口の酸化物半均体膜を形成するための酸化物半均体粒子を含むスラリー又はペーストを透明樹脂等に塗布又は印刷し、その後、乾燥させて更に熱処理する方法を用いる場合に、スラリー又はペースト中に、熱処理により酸化物反応等を選択させて除去することができ、物質（例えば、ポリエチレングリコール等の有機物）を添加しておき、これを熱処理により除去する方法がある。この場合、熱処理により除去することができ、物質の添加口を均質することにより、半均体反応の各口ごとの細孔分布を制御することができ、

【0083】また、他の細孔を形成する方法として、上述の半円体口面の方法を用いる場合に、熱処理により除去することによって得る物及びそれに熱処理で除去できない物質を上述のスラリー又は半円体口面から除去する方法もある。具体的には、例えば、塩化カルウム、塩化ナトリウムなどの塩類を上述のスラリー又はペーストに加えておき、熱処理後に水で塩類を抽出させる方法がある。更に、他の細孔を形成する方法として、上述の半円体口面の方法を用いる場合に、酸やアルカリなどにより抽出できる炭酸ナトリウムを所定日添加しておき、熱処理後に炭酸酸ナトリウムを除去する方法もある。

[illegible]

16

物半量体の一部を溶解させる方法がある。また、酸化剤を含む溶液を用いるか、半量体塩の各量を溶解させる酸化物半量体の一部を溶液中で電気化学的に溶解させる方法、又は、半量体塩の各量を溶解する酸化物半量体の一部を光照射した溶液中で光電気化学的に溶解させる方法がある。

【0085】このような細孔を形成する方法を用いることにより、例えば、図10に示すように、膜内部の図2-1と膜外部の図2-2とを有する光阻層を構成することができ、すなわち、図10に示す多層膜2-2の膜内部の図2-1及び膜外部の図2-2とは、ともに増感色素P2が吸着した1図層の酸化物半導体粒子P1のみで構成されているが、膜内部の図2-1中の酸化物半導体粒子P1間に形成される空隙部分R1の大きさが、膜外部の図2-2中の酸化物半導体粒子P1間に形成される空隙部分R2の大きさをより小さくするように形成されている。このとき、この場合にも半導体図層2は3 μ m以上の構成を有しているように、

COPY

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の光電極及び色素増感型太陽電池について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

093

100877 (実験例1)以下に示すように、図3に示した光電極10と同様の構成を有する光電極増型し、更に、この光電極を用いて図3に示した色素増型太陽電池20と同様の構成を有する5×20mmのスクールの色素増型太陽電池を作製した。

【0088】オートクループ内に、TiIを含む化学式
(チタンアルコキシド)、イオン交換水、pH調整剤
(炭酸、アンモニア等)を入れ、所定の反応条件下にお
いて、TiIを含む化学式の加水分解反応を進行させるこ
とにより、得られるTiI₂粒子の結晶化を進行させること
により、平均粒径が27nmのTiI₂粒子（アナター
ゼ、以下、P27という）を含むコロイド溶液（以下、
コロイド溶液1という）を調製した。次に、オートクル
ープ内における反応条件を変えたこと以外は上記コロ
イド溶液1と同様の手順により、平均粒径が128nmの
TiI₂粒子（アナターゼ、以下、P128という）を
含むコロイド溶液（以下、コロイド溶液2という）、平
均粒径が112nmのTiI₂粒子（アナターゼ、以
下、P112という）を含むコロイド溶液（以下、コロ
イド溶液3という）、平均粒径が198nmのTiI₂
粒子（アナターゼ、以下、P198という）を含むコロ
イド溶液（以下、コロイド溶液4という）を調製した。
なお、これらのコロイド溶液1〜4に含まれるTiI₂
粒子の平均粒径は、光散乱法計（大塚電子社製）をも
ちて、レーザー光の血防光散乱を解析することにより
求めた。

【0089】次に、コロイド溶液1~4のそれぞれに対

12

して溶媒希釈や溶媒除去を施すことにより TiO_2 粒子の濃度を調整し、更に、セルロース系の粘度調整剤を加えることにより以下に示すペーストを調製した。

【0090】すなわち、コロイド溶液1を使用してP27の含有量を12質量%、コロイド溶液2を使用してP27とP198との質量比をP27:P198=7:3としたペーテスト(以下、ペーテスト1という)、コロイド溶液1及びコロイド溶液2を使用してP27とP198との質量比をP27:P198=1:1としたペーテスト(以下、ペーテスト2という)、コロイド溶液1及びコロイド溶液3を使用してP27とP198との質量比をP27:P112=3:7としたペーテスト(以下、ペーテスト3という)、コロイド溶液1及びコロイド溶液3を使用してP27とP112の質量比をP27:P112=1:1としたペーテスト(以下、ペーテスト4という)、コロイド溶液2を使用してP128の含有量を12質量%、コロイド溶液3を使用してP128の含有量を12質量%、以下、ペーテスト5という)、コロイド溶液2を使用してP128の含有量を12質量%、以下、ペーテスト6という)、コロイド溶液4を使用してP198の含有量を12質量%、以下、ペーテスト7という)、をそれぞれ調製した。

【0091】一方、ガラス基板4（透明導電性ガラス）上にフッ素ドープされた SnO_2 導電膜3（膜厚；70 nm）を形成した透明電極1（厚さ；1.1 mm）を準備した。

【0092】そして、ペースト１を殻内部の図２１の形成に用い、ペースト２を内腔口２３の形成に用い、ペースト３を殻外部の図２２の形成に用いた。すなわち、このＳｎＯ₂溶体膜３の上に、上述のペースト１をスクリーン印刷し、次いで焼成させた。その後、大気中、４５０℃で約１時間焼成した。更に、ペースト２を用いてこのペースト１印刷と焼成とを繰り返してペースト３を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、半導体薄膜上に図１に示す半導体層２と同様の構成の半導体付基板を形成し、増感色素を含有している光電変換を作用した。

【0093】その後、半切体電極の表面に色素を以下のように入浴させた。先ず、増感色素としてルテニウム錯体 [cis-Dl(thiocyanato)-Ru(II)-bis(2,2'-bipyridyl)-4,4'-dicarboxylic acid)-nitrile(II)] を用い、 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ を調製した。次に、この溶液に半切体電極を浸し、80℃の温度条件のもとで20時間加熱した。これにより、半切体電極の内側に増感色素を吸着させた。次に、陽酸化電圧 V_{oc} を向上させるために、ルテニウム錯体吸着後の半切体電極を 4-tert-ブチルトリジンのアセトニトリル溶液に15分浸漬した後、25℃に保ち、増感溶液中において乾燥させた。光電流125%成

【0094】なお、この半導体基板について、受光面の

2

面積; 1.0 cm^2 、半導体電極の厚さ; $1.2 \mu\text{m}$ 、窓内部の図 2 1 の厚厚; $4 \mu\text{m}$ 、内部図 2 3 の厚厚; $4 \mu\text{m}$ 、窓外部の図 2 2 の厚厚; $4 \mu\text{m}$ であり、窓内部の図 2 1 内の色素吸着密度; $1.50 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ 、窓内部の図 2 1 内の酸化物半導体の比表面積の平均値; $8.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、内部図 2 3 内の色素吸着密度; $1.13 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ 、内部図 2 3 内の酸化物半導体の比表面積の平均値; $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、窓外部の図 2 2 内の色素吸着密度; $1.06 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}^2$ 、窓外部の図 2 2 内の酸化物半導体の比表面積の平均値; $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0095】ここで、各層における色素吸着密度は以下の2つの方法を用いて測定した。1つめの色素吸着密度の測定方法は以下の手順により行った。すなわち、膜厚と裏面側が取除かれた各層を構成する酸化物半導体層に増感色素を吸着させた後、増感色素を溶出させることが可能な所定時間の液相に浸して酸化物半導体層に吸着した色素を溶出させた。この増感色素の溶出の吸光スペクトルを測定し、この吸光値とあらかじめ求めた増感色素のモル吸光係数から色素濃度を求め、酸化物半導体層の体積で除すことにより酸化物半導体層の色素吸着密度を算出した。なお、本発明においては半導体電極は複数の層が積層された構成されているため、一層ごとに順次として各層ごとの色素吸着密度を算出した。

【0096】2つの色素吸着度の測定方法は以下の手順により行った。すなわち、2次イオン質量分析計を用いて、酸化物半導体膜を透明電極の表面から該表面の法線方向にイオンスバスターしながら、酸化物半導体膜の構成元素と増感色素の構成元素の吸着比を求めること、各元素ごとの色素吸着度の分布を調べる。酸化物半導体膜の構成元素と増感色素の構成元素の吸着比として $T1$ と Ru との元素比を求め、更にスバスター速度を求めることで、各元素ごとの色素吸着度を測定した。

【0097】そして、上記の2つの測定方法を適宜組み合わせさせて色素吸着度を求めた。

【0098】また、各別における酸化物平均粒径の比表面積の平均値は以下のように測定した。すなわち、同一条件で塗布（スクリーン印刷）して更に熱処理した後の半導体基板の各層を構成する多孔質の酸化物平均粒径を測定し落として、測定したものを試料とし、ガス吸着測定装置（Quantachrome社製、「AUTOSORB」）を用いて BET 法によりこの試料に関する平均吸着量を求め、BET 法で計算した。なお、異なる構造の層を組成した場合の各層をダイヤモンド砥石などで平面研削し、各層ごとの粉末を回収して同様にして測定・解析して相対分布面積を求め、比表面積の平均値を求めた。

【0098】半導体電燈の製造は以下のよう
うにして行つたこと以外は、実施例1と同様の手順によ
り図1に示した光電燈10及び図3に示した色素増感型
太陽電池20と同様の構成を有する光電燈及び色素増感

製した。なお、この場合、スラリー4の透明電極1上への塗布、乾燥、焼成は2回繰り返すことにより行った。また、この半導体電極について、半導体電極の酸化物半導体膜からなる層の色収率密度 γ : 0.8×10^{-12} mol/cm³、空飽和率: 5.6%であった。

【0123】【電池特性試験】電池特性試験を行ない、実施例1～実施例7、比較例1～比較例7の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 η を測定した。電池特性試験は、ソーラーシミュレータ（ワコム製、商品名:「WXS-85-H型」）を用い、AMフィクター（A " M-1.5）を通したキセノンランプから100 mW/*

	I_{sc} /mA · cm ⁻²	V_{oc} /V	$F.F.$	I at 0.6V /mA · cm ⁻²	η /%
実施例1	14.7	0.71	0.69	0.35	7.20
実施例2	14.5	0.72	0.70	0.30	7.31
実施例3	14.8	0.70	0.68	0.40	7.04
実施例4	14.2	0.71	0.68	0.34	6.85
実施例5	14.1	0.72	0.70	0.28	7.10
実施例6	13.5	0.71	0.72	0.30	6.91
実施例7	13.6	0.72	0.72	0.27	7.03
比較例1	11.7	0.57	0.62	0.55	4.88
比較例2	12.8	0.59	0.62	0.48	5.48
比較例3	12.8	0.68	0.63	0.50	5.48
比較例4	11.3	0.57	0.62	0.57	4.70
比較例5	11.7	0.68	0.64	0.54	5.10
比較例6	10.3	0.59	0.65	0.49	4.60
比較例7	10.8	0.69	0.66	0.48	4.85

【0126】表1に示した結果から明らかなように、実施例1～実施例7の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 η は、それぞれに対応する比較例1～比較例7の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 η よりも高い値を示すことが確認された。

【0127】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、優れた光電変換効率を有する光電極を構成することができ、また、この光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電極の好適な実施形態を示す模式断面図である。

【図2】図1に示した領域100の部分の模式拡大断面図である。

【図3】図1に示した光電極を備えた色素増感型太陽電池を示す模式断面図である。

【図4】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の他の形態を示す模式断面図である。

【図5】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の

(13)

24

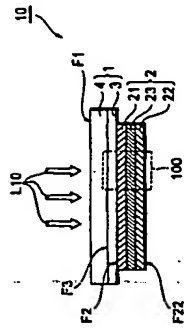
* cm²の疑似太陽光を照射することにより行った。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、短絡電流 ($I/mA \cdot cm^{-2}$)、開放電圧 (V_{oc}/V)、短絡電流 ($I_{sc}/mA \cdot cm^{-2}$)、曲線因子 ($F.F.$) 及びエネルギー変換効率 ($\eta/\%$) を求めた。

【0124】実施例1～実施例7、比較例1～比較例7の各色素増感型太陽電池について得られた電池特性試験の結果を表1に示す。

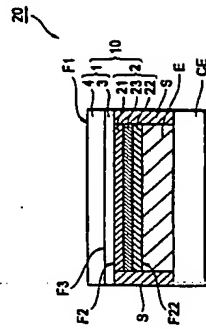
【0125】

【表1】

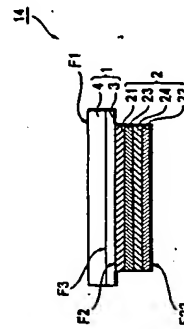
【図1】



【図3】



【図9】



更に他の形態を示す模式断面図である。

【図6】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の更に他の形態を示す模式断面図である。

【図7】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の更に他の形態を示す模式断面図である。

【図8】図1に示した光電極の他の実施形態を示す模式断面図である。

【図9】図1に示した光電極の他の実施形態を示す模式断面図である。

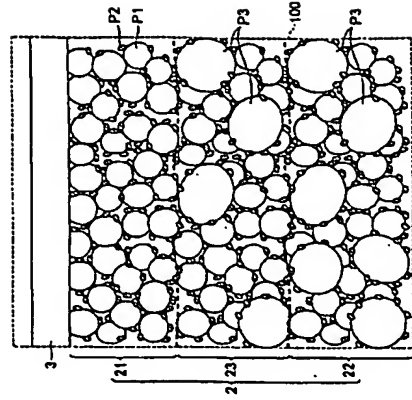
【図10】図1に示した光電極の半導体電極の内部構造の更に他の形態を示す模式断面図である。

【符号の説明】

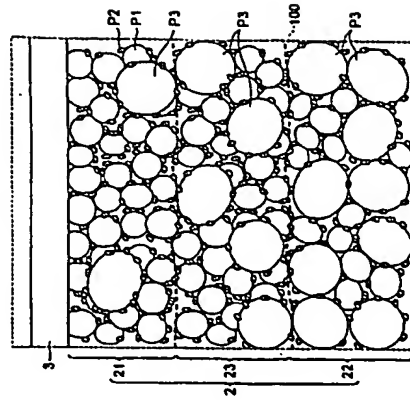
1...透明電極、2...半導体電極、3...透明導電膜、4...基板、10、11、12、13、14...光電極、20...色素増感型太陽電池、21...膜内部の層、22...膜外部の層、63...内部層、100...光電極10の部分領域、CE...対極、E...電解質、F1、F2、F3...受光面、F22...半導体電極2の裏面、L10...入射光、P1...酸化物半導体粒子、P2...増感色素、P3...酸化物半導体粒子、P4...酸化物半導体粒子、R21、R22...細孔（空孔）部分、S...スペーサー。

(14)

【図2】

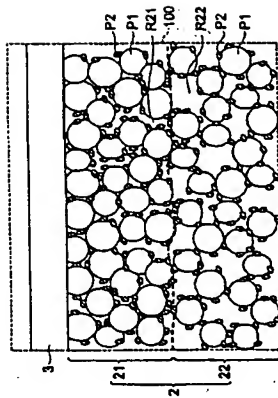


【図4】



(16)

【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 月ヶ瀬 あずさ

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字機通41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 堀葉 忠司

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字機通41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 東 博純

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字機通41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 元廣 友美

愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字機通41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 豊田 竜生

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ
ン精機株式会社内

(72)発明者 中島 淳二

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ
ン精機株式会社内

(72)発明者 佐野 利行

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ
ン精機株式会社内

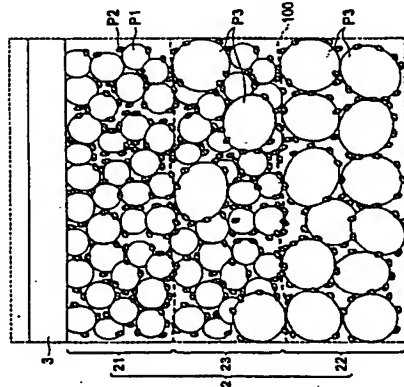
Fターム(参考) 5F051 A414 FA03 FA00 GA03

5H032 AA06 AS16 CC11 CC16 EE02

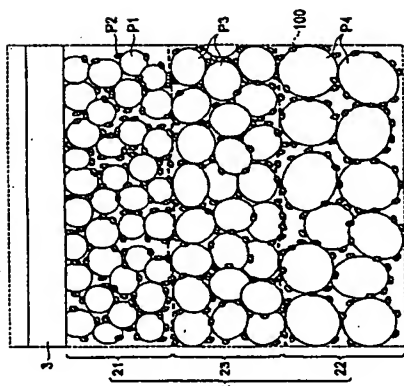
EE07 EE16 HH02 HH04

(15)

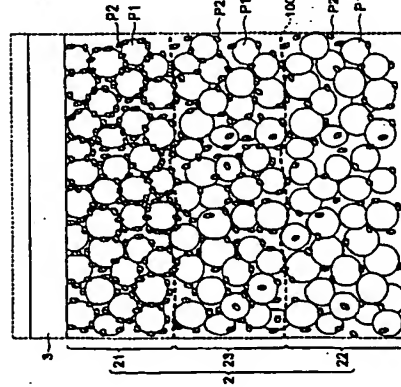
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

